



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) DD (11) 255 944 A1

4(51) C 08 B 11/12
C 08 B 1/06

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	WP C 08 B / 298 393 6	(22)	24.12.86	(44)	20.04.88
------	-----------------------	------	----------	------	----------

(71)	VEB Chemische Fabrik Finowtal, Postfach 209, Eberswalde-Finow 1, 1300, DD
(72)	Klose, Werner, Dr. Dipl.-Chem.; Spottke, Heinz, Dipl.-Chem.; Wimmers, Dieter, Dipl.-Chem., DD

(54)	Verfahren zur Herstellung von Celluloseethern, insbesondere von Carboxymethylcellulose
------	--

(55) Verfahren, Herstellung, Celluloseether, Natriumcarboxymethylcellulose, Zellstoff, Stromtrocknung, Wirbelschichttrocknung, Direktalkalisierung, Aufsprühen, Schnellmischen, Veretherungslösung, Monochloressigsäure

(57) Das Verfahren zur Herstellung von Celluloseethern, insbesondere wasserlöslicher Natriumcarboxymethylcellulose aus (vorbehandelten) initialfeuchtem Zellstoff bezieht sich auf das Gebiet der Chemieindustrie. Gemäß der Erfindung geht das Verfahren von initialfeuchtem (Naß-) Zellstoff, d. h. angetrocknetem blatt- oder bahngepreßtem Zellstoff aus, der etwa 45 bis 60 Gew.-% Wasser enthält. Dieser Zellstoff wird gemahlen und unter schonenden Bedingungen auf einen Feuchtegehalt von vorzugsweise 20 bis 35 Gew.-% strom- bzw. wirbelschichtgetrocknet und dann kontinuierlich oder diskontinuierlich mit Natronlauge mit mehr als 30 Gew.-% Natriumhydroxid vorzugsweise bei Normaltemperatur besprüht und kurzzeitig nachgemischt. Die Umsetzung zu NaCMC erfolgt in bekannter, beliebiger Weise.

Patentanspruch:

Verfahren zur Herstellung von Celluloseethern, insbesondere wasserlöslicher Natriumcarboxymethylcellulose aus Zellstoff, **dadurch gekennzeichnet**, daß initialfeuchter Zellstoff mit einem Wassergehalt von 45–60 Gew.-% in Blatt- oder Bahnform

- a) einer Mahlbehandlung bis auf eine Größe der Partikel vorgenommen wird, die ein Sieb am Produktionsausgang der Zerkleinerungsvorrichtung von 1 bis 20 mm Lochdurchmesser passieren
- b) daran anschließend unter schonenden Bedingungen der gemahlene Zellstoff auf einen Wassergehalt von 15 bis 45%, vorzugsweise 20 bis 35%, strom- oder wirbelschichtgetrocknet wird
- c) in einem an sich bekannten Apparat bei Raumtemperatur ggf. unter Kühlung kontinuierlich oder diskontinuierlich mit 30 bis 45%iger Natronlauge besprüht und intensiv gemischt wird und in üblicher Weise zu Natriumcarboxymethylcellulose umgesetzt und aufgearbeitet wird.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung ist für die Anwendung in der chemischen Industrie vorgesehen. Celluloseether, darunter Natriumcarboxymethylcellulose (kurz CMC genannt), haben in der industriellen Praxis als Verdickungs- und Dispergiermittel, z. B. bei geologischen Bohrungen, in der Waschmittelindustrie, als Tapetenklebstoff und zur Herstellung von Latices eine große wirtschaftliche Bedeutung. Die Celluloseether werden hergestellt vor allem aus Zellstoffen, Baumwoll-Linters, aber auch aus Erzeugnissen, die die beiden vorgenannten Ausgangsstoffe in verarbeiteter oder auch vorgebildeter Form enthalten. Die Zellstoffe beispielsweise werden mit Alkalihydroxidlösung behandelt und anschließend mit einem oder mehreren verethernden Mitteln, z. B. mit Monochloressigsäure und/oder deren Natriumsalz, Alkylhalogeniden, Alkenoxyden zu Celluloseethern umgesetzt. Für die Qualität der Celluloseethern, und damit zusammenhängend die Ökonomie des Herstellungsverfahrens, spielen die Reaktivität des eingesetzten Zellstoffes sowie der Gesamtwasserhaushalt im Reaktionssystem eine entscheidende Rolle.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Für die Herstellung von Celluloseethern, wie z. B. CMC, Alkylcelluloseether und andere wird allgemein Trockenzellstoff mit Wassergehalten von 10% eingesetzt.

Durch den Trocknungsprozeß des Zellstoffs in Blatt- oder Bahnenform sinkt infolge der Trocknungsbedingungen die Reaktivität gegenüber dem initialfeuchten Ausgangszellstoff stark ab. Ursache hierfür ist vor allem eine Verdichtung der Faserwandstruktur.

Der unmittelbare Einsatz von Naßzellstoff in direkter Form für die Herstellung von Celluloseethern ist bei der Mehrzahl der der Veretherung vorangehenden bekannten und üblichen Alkalisierungsverfahren des Zellstoffs nicht möglich, da zur Erzielung ausreichender Endproduktqualitäten und ökonomischer Ausnutzung der Rohstoffe mit einem eng begrenzten Wasserhaushalt im Reaktionssystem gearbeitet werden muß.

Bei Anwendung einer Maischalkalisierung kann zwar Naßzellstoff unter Erreichung guter Endproduktqualitäten eingesetzt werden. Dabei fallen jedoch in erheblichem Umfang Dünnlaugen an, die für die Aufarbeitung zu erneut verwendbarer Einsatzlauge erheblichen energetischen und apparativen Aufwand erfordern.

Aus diesen Einschränkungen heraus wurden daher in jüngerer Zeit (Lit.: H. Koura, Das Papier 38 (1984), 12, Seiten 595–598) verstärkt Untersuchungen durchgeführt, um durch den Einbau sogenannter Spacergruppen in den Naßzellstoff mit z. B. Ethylenoxid die Reaktivität des Naßzellstoffs während des Trocknungsprozesses zumindest weitgehend zu erhalten und ihn damit in verbesserter Reaktivität allen Alkalisierungstechnologien zugänglich zu machen. Dieser Weg erfordert jedoch gesonderte und zusätzliche Einrichtungen für diesen Reaktionsschnitt in der zellstoffherstellenden Industrie und ist daher über absehbare Zeiträume praktisch nicht nutzbar.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, Natriumcarboxymethylcellulose mit verbesserten Qualitätsparametern herzustellen, indem die an sich bekannten Reaktivitätsvorteile initialfeuchter Zellstoffe genutzt werden, ohne die aufwendige Maischalkalisierung durchführen zu müssen und ohne die Notwendigkeit einer Einführung von Spacergruppen in den Zellstoff durch eine zusätzliche Verfahrensoperation das erforderliche Ergebnis zu erreichen.

Darlegung des Wesen der Erfindung

Aufgabe der Erfindung ist es daher, ein Verfahren zur Herstellung insbesondere von CMC zu entwickeln, das in einem Teilschritt auf neuartige Weise eine Möglichkeit schafft, daß initialfeuchter Zellstoff unter den Bedingungen der Direktalkalisierung

einsetzbar ist, wobei unter Direktalkalisierung zu verstehen ist, daß Natriumhydroxidlösung direkt, d. h. im stöchiometrischen Verhältnis auf den Zellstoff einwirkt. Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß Naßzellstoff mit einem Feuchtigkeitsgehalt von 45–60 Gew.-% in Blatt- oder Bahnenform

1. einer Mahlbehandlung bis auf eine Größe der Partikel vorgenommen wird, die ein Mühlensieb von maximal bis 20 mm Lochdurchmesser passieren
2. daran anschließend eine schonende, partielle Trocknung mit einem Strom- oder Wirbelschichttrockner auf einen Feuchtigkeitsgehalt von 15 bis 45%, vorzugsweise 20 bis 35%, erfolgt
3. die Alkalisierung durch Aufsprühen von 30 bis 45%iger Natriumhydroxidlösung auf den schonend partiell getrockneten Zellstoff unter Intensivvermischung durchgeführt wird
4. Die Veretherung in üblicher, bekannter Weise erfolgt.

Das erfindungsgemäße Verfahren soll mit Beispielen und den daraus erhaltenden Ergebnissen in einer anschließenden Tabelle näher erläutert werden.

Es ist naheliegend, daß diese vorstehend beschriebene Methodik ebenfalls auf die Herstellung anderer Celluloseether mit einem oder mehreren unterschiedlichen Substituenten anwendbar ist.

Ausführungsbeispiele

1. 4,6 kg eines auf 22,6% Restfeuchte getrockneten Zellstoffs (3,56 kg atro) werden mit 4,4 kg 38,1%iger NaOH besprüht und anschließend 5 Minuten intensiv gemischt.
Die erhaltene Zusammensetzung der Alkalicellulose ist folgende: siehe Tabelle
Diese Alkalicellulose wird anschließend mit 2,47 kg einer Veretherungslösung, bestehend aus 85% Monochloressigsäure, 6,9% NaOH und 8,1% H₂O, besprüht und anschließend 5 Minuten intensiv gemischt, anschließend über 6 h bei 50°C zum Reaktionsabschluß gebracht. Die wesentlichsten Parameter der erhaltenen CMC sind in nachfolgender Tabelle angegeben.
2. 5,31 kg eines auf 32,2% Restfeuchte getrockneten Zellstoffs (3,6 kg atro) werden mit 3,765 kg 44,5%iger NaOH besprüht und anschließend 5 Minuten intensiv gemischt und unter sonst gleichen Bedingungen behandelt wie im Beispiel 1 beschrieben.
3. 4,30 kg eines Blattzellstoffs gleicher Provenienz wie in Beispiel 1 und 2 beschrieben mit einem Feuchtigkeitsgehalt von 7,1% werden mit 44%iger NaOH völlig analog zu den Beispielen 1 und 2 behandelt.
4. 4,0 kg eines auf 28,3% Restfeuchte getrockneten Zellstoffs (2,8 kg atro) werden mit 2,47 kg 43,4%iger NaOH völlig analog zu vorstehenden Beispielen behandelt, mit dem Unterschied, daß 2,47 kg Veretherungslösung zum Einsatz gelangen.
5. 4,03 kg eines Blattzellstoffes gleicher Provenienz mit einem Feuchtigkeitsgehalt von 10,6% werden mit 5,075 kg 33%iger NaOH völlig analog zu Beispiel 4 mit 3,1 kg Veretherungslösung behandelt.
6. 5,374 kg eines auf 33,0% Restfeuchte getrockneten Zellstoffs (3,6 kg atro) werden mit 6,42 kg 43%iger NaOH völlig analog zu vorstehenden Beispielen behandelt mit dem Unterschied, daß 4,2 kg Veretherungslösung zum Einsatz gelangen.
7. 4,09 kg eines Blattzellstoffs gleicher Provenienz mit einem Feuchtigkeitsgehalt von 11,9% werden mit 8,06 kg 35%iger NaOH in völliger Analogie zu Beispiel 6 behandelt.

Beisp. Nr.	Wasser- gehalt Einsatz- zellstoff %	MV Cell.: MCE	Zusammensetzung AC			Laugen- konz. f. Direkt- alkalis.	DS	Löslich- keit	Zusammensetzung CMC	
			Cell. %	NaOH %	H ₂ O %				Visko- sität	SKVK (3% Höppler)
1	22,6	1:1	38,8	19,5	41,7	38,1	0,63	87,7	145	—
2	32,2	1:1	40,5	17,6	41,9	44,5	0,59	86,2	145	—
3	7,1	1:1	38,9	19,3	41,8	33	0,63	83,3	126	—
4	28,3	1:1,25	35,7	20,9	43,4	43,4	0,75	94,6	236	—
5	10,6	1:1,25	35,5	20,7	43,8	33	0,73	88,9	183	—
6	33	1:1,7	30,3	23,2	46,5	43	0,90	97,9	149	10,7
7	11,9	1:1,7	29,6	22,8	47,6	35	0,85	94,8	129	12,6